

Rec'd PCT/PTO 09 DEC 2004



REC'D 21 JUL 2003	
WIPO	PCT

10/517580

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 26 184.9

Anmeldetag: 12. Juni 2002

Anmelder/Inhaber: Basell Polyolefine GmbH,
Wesseling/DE

Bezeichnung: Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen mit
guter Tieftemperaturschlagzähigkeit und hoher
Transparenz

IPC: C 08 F, C 08 J, C 08 L

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 06. Februar 2003
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident
Im Auftrag

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

ACQUIS.

BEST AVAILABLE COPY

Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen mit guter Tieftemperaturschlagzähigkeit und hoher Transparenz

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen, ein Verfahren zur Herstellung der Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen, die Verwendung der erfindungsgemäßen Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen zur Herstellung von Fasern, Folien oder Formkörpern sowie Fasern, Folien oder Formkörper enthaltend die erfindungsgemäßen Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen.

10

Polymerisate des Propylens können zu Formkörpern verarbeitet werden, die vorteilhafte mechanische Eigenschaften aufweisen, vor allem eine große Härte, Steifigkeit sowie Formbeständigkeit. Gebrauchsgegenstände aus Propylenpolymerisaten finden in weiten Bereichen Anwendung, z. B. als Kunststoffgefäße, als Haushalts- oder Büroartikel, Spielzeug oder Laborbedarf. Für viele Anwendungen sind die im Stand der Technik bekannten Produkte jedoch bezüglich der Kombination von Tieftemperaturschlagzähigkeit mit einer guten Transparenz und guten Weißbruchverhalten nicht befriedigend.

15

Es ist bekannt, dass mit Hilfe von Ziegler-Natta-Katalysatorsystemen in einer mehrstufig geführten Polymerisationsreaktion mehrphasige Propylencopolymerisate mit guter Schlagzähigkeit, insbesondere bei niedrigen Temperaturen, herstellbar sind. Durch den zur Erhöhung der Tieftemperaturschlagzähigkeit notwendigen Einbau von Ethylen-Propylen-Copolymerisaten mit hohem Ethylenanteil in eine Polymermatrix wird das mehrphasige Propylencopolymerisat jedoch trübe.

Es kommt durch eine mangelnde Mischbarkeit der Weichphase mit der Polymermatrix zu einer Separation der Phasen und somit zu der Trübung und zu schlechten Transparenzwerten des heterophasigen Copolymerisats. Weiterhin ist der durch konventionelle Ziegler-Natta-Katalysatoren hergestellte Ethylen-Propylen-Kautschuk auch sehr inhomogen zusammengesetzt.

25

Weiterhin ist es auch bekannt, mit Metallocen-Katalysatorsystemen mehrphasig aufgebaute Copolymerisate des Propylens herzustellen.

30

Die in der Patentschrift WO 94/28042 offenbarten mehrphasigen Copolymerisate des Propylens besitzen den Nachteil, dass sie einen zu niedrigen Schmelzpunkt aufweisen, wodurch die Steifigkeit und die Wärmeformbeständigkeit der Copolymerisate negativ beeinflusst werden. Weiterhin ist auch die Zähigkeit noch nicht zufriedenstellend.

35

In der EP-A 1 002 814 werden mehrphasigen Copolymerisate des Propylens beschreiben, die eine exzellente Balance zwischen Steifigkeit, Schlagzähigkeit und Wärmeformbeständigkeit aufweisen.

- 5 Die WO 01/48034 betrifft Metallocenverbindungen, mit denen es gelingt, unter technisch relevanten Polymerisationsbedingungen Propylencopolymere mit hoher Molmasse und einer hohen Ethylen-Einbaurrate zu erhalten. Dadurch werden mehrphasige Propylencopolymerisate zugänglich, die ein hohes Steifigkeits-/Schlagzähigkeitsniveau aufweisen.
- 10 Die im Stand der Technik offenbarten mehrphasigen Propylencopolymerisate haben jedoch den Nachteil, dass eine befriedigende Kombination von Tieftemperaturschlagzähigkeit mit einer guten Transparenz bei gleichzeitig gutem Weißbruchverhalten nicht erzielt wurde. Die Produkte weisen entweder eine noch nicht ausreichende Schlagzähigkeit bei tiefen Temperaturen oder noch nicht ausreichende Werte für Transparenz und Weißbruch auf.

15

Der vorliegenden Erfindung lag dementsprechend die Aufgabe zugrunde, die vorgenannten Nachteile des Standes der Technik zu überwinden und Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen zur Verfügung zu stellen, die sich durch eine Kombination von guter Schlagzähigkeit bei tiefen Temperaturen bei gleichzeitig guter Transparenz und gutem Weißbruchverhalten auszeichnen und darüber hinaus eine hohe Steifigkeit und gute Wärmeformbeständigkeit besitzen.

20

Demgemäß wurden Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen, enthaltend

- 25 A) ein Propylenpolymerisat mit von 0 bis 10 Gew.-% von Propylen verschiedenen Olefinen und
- B) mindestens ein Propylencopolymerisat mit 5 bis 40 Gew.-% von Propylen verschiedenen Olefinen,

30

wobei das Propylenpolymerisat A und das Propylencopolymerisat B phasensepariert vorliegen und

35

die Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen einen Haze-Wert von $\leq 30\%$ aufweisen, bezogen auf eine Schichtdicke der Propylencopolymerisat-Zusammensetzung von 1 mm, und die spröde/zäh-Übergangstemperatur der Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen bei Temperaturen $\leq -15^\circ\text{C}$ liegt, gefunden.

40

Weiterhin wurden ein Verfahren zur Herstellung der Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen, die Verwendung der Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen zur Herstellung von Fasern, Folien oder Formkörpern, sowie Fasern, Folien oder Formkörper, welche erfindungsgemäße Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen, vorzugsweise als wesentliche Komponente, enthalten gefunden.

Das in der erfindungsgemäßen Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen enthaltene Propylenpolymerisat A und das als Komponente B enthaltende Propylencopolymerisat liegen phasen-separiert vor. Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen mit einem solchen Aufbau werden auch als mehrphasigen Propylencopolymerisate, heterophasigen Propylencopolymerisate oder als Propylen-Blockcopolymerisate bezeichnet.

Üblicherweise bildet in den erfindungsgemäßen mehrphasigen Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen das Propylenpolymerisat A eine räumlich zusammenhängende Phase aus, in die Phase des Propylencopolymerisats B eingelagert ist. Eine solche zusammenhängende Phase, in die eine oder mehrere andere Phasen verteilt sind, wird häufig als Matrix bezeichnet. Üblicherweise besitzt die Matrix auch den größeren Gewichtsanteil an der Polymerzusammensetzung.

In den erfindungsgemäßen mehrphasigen Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen ist das Propylencopolymerisat B in der Regel dispers in der Matrix verteilt. Weiterhin beträgt der Durchmesser der dann isoliert vorliegenden Bereiche des Propylencopolymerisats B üblicherweise von 100 nm bis 1000 nm. Bevorzugt ist eine Geometrie mit einer Länge im Bereich von 100 nm bis 1000 nm und einer Dicke im Bereich von 100 bis 300 nm. Die Bestimmung der Geometrie der einzelnen Phasen der Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen kann beispielsweise durch Auswertung kontrastierter transmissionselektronenmikroskopischer Aufnahmen (TEM-Aufnahmen) erfolgen.

Zur Herstellung der in den erfindungsgemäß Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen enthaltenen Propylenpolymerisate kommt als Monomer neben Propylen mindestens ein weiteres Olefin zum Einsatz. Als Comonomer der Propylencopolymerisate B und gegebenenfalls der Propylenpolymerisate A, sind hierbei alle von Propylen verschiedenen Olefine, insbesondere α -Olefine, d.h. Kohlenwasserstoffen mit endständigen Doppelbindungen, denkbar. Bevorzugte α -Olefine sind lineare oder verzweigte von Propylen verschiedene C_2 - C_{20} -1-Alkene, insbesondere lineare C_2 - C_{10} -1-Alkene oder verzweigte C_2 - C_{10} -1-Alkene wie 4-Methyl-1-penten, konjugierte und nicht konjugierte Diene wie 1,3-Butadien, 1,4-Hexadien oder 1,7-Octadien oder vinylaromatische Verbindungen wie Styrol oder substituiertes Styrol. Geeignete Olefine sind auch solche, bei denen die Doppelbindung Teil einer cyclischen Struktur ist, die ein oder mehrere Ringsysteme aufweisen kann. Beispiele hierfür sind Cyclopenten, Norbornen, Tetracyclododecen oder Methylnor-

bornen oder Diene wie 5-Ethyliden-2-norbornen, Norbornadien oder Ethylnorbornadien. Es können auch Gemische aus zwei oder mehreren Olefinen mit Propylen copolymerisiert werden. Besonders bevorzugte Olefine sind Ethylen und lineare C₄-C₁₀-1-Alkene wie 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Decen und insbesondere Ethylen und/oder 1-Buten.

5

Das in den erfindungsgemäßen Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen enthaltene Propylenpolymerisat A kann ein Propylenhomopolymerisat oder Propylencopolymerisat mit bis 10 Gew.-% von Propylen verschiedenen Olefinen sein. Bevorzugte Propylencopolymerisate enthalten von 1,5 bis 7 Gew.-%, insbesondere von 2,5 bis 5 Gew.-% von Propylen verschiedene Olefine. Als Comonomer kommen hierbei bevorzugt Ethylen oder lineare C₄-C₁₀-1-Alkene oder deren Mischungen und insbesondere Ethylen und/oder 1-Buten zum Einsatz.

Als Komponente B enthalten die erfindungsgemäßen Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen mindestens ein Propylencopolymerisat mit 5 bis 40 Gew.-% von Propylen verschiedenen Olefinen. Es ist auch möglich, daß als Komponente B zwei oder mehrere, voneinander verschiedene Propylencopolymerisate enthalten sind, wobei sich diese sowohl in Bezug auf den einpolymerisierten Gehalt als auch durch die Art des oder der von Propylen verschiedenen Olefine unterscheiden können. Bevorzugte Comonomere sind Ethylen oder lineare C₄-C₁₀-1-Alkene oder deren Mischungen und insbesondere Ethylen und/oder 1-Buten. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kommen zusätzlich noch mindestens zwei Doppelbindungen enthaltende Monomere wie 1,7-Octadien oder 1,9-Decadien zum Einsatz. Der Gehalt der von Propylen verschiedenen Olefine in den Propylencopolymerisate beträgt in der Regel von 7 bis 25 Gew.-%, bevorzugt von 10 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt von 12 bis 18 Gew.-% und insbesondere von 14 Gew.-% bis 17 Gew.-%, bezogen auf das Propylencopolymerisat B.

25

Das Gewichtsverhältnis von Propylenpolymerisat A zu Propylencopolymerisat B kann variieren. Bevorzugt beträgt es von 90 : 10 bis 60 : 40, besonders bevorzugt von 80 : 20 bis 60 : 40 und ganz besonders bevorzugt von 70 : 30 bis 60 : 40, wobei unter Propylencopolymerisat B alle die Komponente B bildenden Propylencopolymerisate verstanden werden sollen.

30

Die erfindungsgemäßen Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen sind dadurch charakterisiert, daß sie einen Haze-Wert, bezogen auf eine Schichtdicke der Propylencopolymerisat-Zusammensetzung von 1 mm, von $\leq 30\%$, bevorzugt $\leq 25\%$, weiterhin bevorzugt $\leq 20\%$, besonders bevorzugt $\leq 15\%$ und ganz besonders bevorzugt $\leq 12\%$ aufweist. Der Haze-Wert ist ein Maß für die Trübung des Materials und ist somit eine Größe, die die Transparenz der Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen charakterisiert. Je niedriger der Haze-Wert ist, um so höher ist die Transparenz. Weiterhin ist der Haze-Wert auch von der Schichtdicke abhängig. Je dünner die Schicht ist, desto niedriger ist der Haze-Wert. Die Messung des Haze-Werts erfolgt in der Regel entsprechend der Norm ASTM D 1003, wobei unterschiedliche Probekörper verwendet

40

werden können, beispielsweise spritzgegossene Probekörper mit einer Schichtdicke von 1 mm oder Folien mit einer Dicke von z.B. 50 µm. Erfindungsgemäß werden die Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen über den Haze-Wert spritzgegossener Probekörper mit einer Schichtdicke von 1 mm charakterisiert.

5

Die erfindungsgemäßen Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen sind weiterhin auch dadurch charakterisiert, daß sie eine spröd/zäh-Übergangstemperatur $\leq -15^{\circ}\text{C}$, bevorzugt $\leq -18^{\circ}\text{C}$ und besonders bevorzugt $\leq -20^{\circ}\text{C}$ aufweisen. Ganz besonders bevorzugt sind spröd/zäh-Übergangstemperaturen $\leq -22^{\circ}\text{C}$ und insbesondere $\leq -26^{\circ}\text{C}$.

10

Propylenpolymerisate sind bei Raumtemperatur zähe Werkstoffe, d.h. es treten bei mechanischen Beanspruchungen erst plastische Verformungen auf, bevor das Material bricht. Bei abgesenkten Temperaturen brechen Propylenpolymerisate jedoch spröde, d.h. der Bruch erfolgt quasi-verformungslos oder mit großer Ausbreitungsgeschwindigkeit. Eine Größe, die beschreibt bei welcher Temperatur sich das Verformungsverhalten von zäh zu spröde verändert, ist die "spröd/zäh-Übergangstemperatur".

15

Die erfindungsgemäßen Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen enthalten in der Regel als Matrix das Propylenpolymerisat A und darin dispers verteilt das Propylencopolymerisat B, das üblicherweise, verglichen mit der Matrix, eine geringere Steifigkeit aufweist und als Zähmodifizier wirkt. Durch einen solchen Zähmodifizier wird nicht nur die Zähigkeit bei höheren Temperaturen vergrößert, sondern es tritt auch eine Erniedrigung der spröd/zäh-Übergangstemperatur auf. Erfindungsgemäß wird die spröd/zäh-Übergangstemperatur anhand von Durchstoßversuchen gemäß ISO 6603-2 ermittelt, bei denen in kontinuierlichen Schritten die Temperatur abgesenkt wird.

20

Anhand der bei den Durchstoßversuchen aufgenommenen Kraft-/Wegdiagramme lassen sich Rückschlüsse auf das Verformungsverhalten der Probekörper bei der jeweiligen Temperatur ziehen und so die spröd/zäh-Übergangstemperatur ermitteln. Zur erfindungsgemäßen Charakterisierung wird hierbei die Temperatur in Schritten von jeweils 2°C abgesenkt und als spröd/zäh-Übergangstemperatur die Temperatur definiert, bei der die Gesamtverformung um mindestens 25 % unter der Gesamtverformung des Mittelwerts der vorhergehenden 5 Meßpunkte liegt, wobei die Gesamtverformung den Weg darstellt, den der Stoßkörper zurückgelegt hat, wenn die Kraft nach Überschreiten der Maximalkraft auf 3% dieser Maximalkraft abgefallen ist. Bei Proben ohne scharfen Übergang, bei denen keiner der Meßpunkte das genannte Kriterium erfüllt, wird die Gesamtverformung bei 23°C als Referenzwert herangezogen und die spröd/zäh-Übergangstemperatur ist die Temperatur, bei der die Gesamtverformung um mindestens 25 % unter der Gesamtverformung bei 23°C liegt.

25

30

35

Die erfindungsgemäßen Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen weisen weiterhin ein gutes Weißbruchverhalten auf. Unter Weißbruch versteht man das Auftreten von weißlichen Verfärbun-

40

gen im belasteten Bereich bei mechanischen Belastungen des Polymerisats. Im allgemeinen geht man davon aus, daß die Weißverfärbung dadurch hervorgerufen wird, daß bei der mechanischen Belastung kleine Hohlräume im Polymerisat entstehen. Ein gutes Weißbruchverhalten bedeutet, daß bei mechanischer Beanspruchung keine oder nur sehr kleine Bereiche mit einer weißlichen

5 Verfärbung auftreten.

Eine Methode das Weißbruchverhalten zu quantifizieren besteht darin, definierte Probekörper einer definierten Stoßbeanspruchung auszusetzen und dann die Größe der entstehenden weißen Flecken auszumessen. Dementsprechend läßt man bei der sogenannten Kalottenmethode einen

10 Fallbolzen mit Hilfe einer Fallbolzenapparatur nach DIN 53443 Teil 1 auf einen Probekörper fallen. Hierbei wird ein Fallbolzen mit einer Masse von 250 g und einem Stoßkörper von 5 mm Durchmesser verwendet. Der Kalottenradius beträgt 25 mm und die Fallhöhe 50 cm. Als Probekörper werden spritzgegossene Rundscheiben mit einem Durchmesser von 60 mm und einer

15 Dicke von 2 mm verwendet, wobei jeder Probekörper nur jeweils einem Stoßversuch unterworfen wird. Der Weißbruch wird als Durchmesser der sichtbaren Weißbruchmarkierung in mm angegeben, wobei es sich um den Mittelwert von jeweils 5 Probenkörpern handelt und die einzelnen Werte auf der dem Stoß abgewandten Seite der Rundscheibe als Mittelwert aus den beiden Werten in Fließrichtung bei Spritzen und senkrecht dazu bestimmt werden.

20 Die erfindungsgemäßen Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen weisen bei 23°C, bestimmt mit der Kalottenmethode, keinen oder einen nur sehr geringen Weißbruch auf. Für bevorzugte Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen wird mit der Kalottenmethode bei 23°C ein Wert von 0 bis 8 mm, bevorzugt von 0 bis 5 mm und insbesondere von 0 bis 2,5 mm ermittelt. Ganz besonders bevorzugte Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen zeigen mit der Kalottenmethode bei 23°C gar keinen Weißbruch.

25

Die erfindungsgemäßen Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen enthalten in der Regel übliche, dem Fachmann bekannte Additive wie Stabilisatoren, Gleit- und Entformungsmittel, Füllstoffe, Nukleierungsmittel, Antistatika, Weichmacher, Farbstoffe, Pigmente oder Flammenschutzmittel in üblichen Mengen. In der Regel werden diese bei der Granulierung des bei der Polymerisation pulverförmig anfallenden Produkts eingearbeitet.

30

Übliche Stabilisatoren sind Antioxidantien wie sterisch gehinderte Phenole, Verarbeitungsstabilisatoren wie Phosphite oder Phosphonite, Säurefänger wie Calcium- oder Zinkstearat oder Dihydrodrotalcit, sterisch gehinderte Amine oder auch UV-Stabilisatoren. Im allgemeinen enthalten die erfindungsgemäßen Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen einen oder mehrere der Stabilisatoren in Mengen bis zu 2 Gew.-%.

35

Geeignete Gleit- und Entformungsmittel sind beispielsweise Fettsäuren, Calcium- oder Zinksalze der Fettsäuren, Fettsäureamide oder niedermolekulare Polyolefinwachse, die üblicherweise in Konzentrationen bis 2 Gew.-% eingesetzt werden.

- 5 Als Füllstoffe kommen z.B. Talkum, Kreide oder Glasfasern in Betracht, wobei üblicherweise Mengen bis 50 Gew.-% verwendet werden können.

- 10 Geeignete Nukleierungsmittel sind beispielsweise anorganische Zusatzstoffe wie Talkum, Kieselsäure oder Kaolin, Salze von Mono- oder Polycarbonsäuren wie Natriumbenzoat oder Aluminium-tert.-butylbenzoat, Dibenzylidensorbitol oder dessen C₁-C₈-alkylsubstituierte Derivate wie Methyl-, Ethyl- oder Dimethyldibenzylidensorbitol oder Salze von Diestern der Phosphorsäure wie Natrium-2,2'-methylenbis (4,6,-di-tert.-butylphenyl)phosphat. Der Gehalt der Propylenpolymerisat-Zusammensetzung an Nukleierungsmitteln beträgt in der Regel bis 5 Gew.-%.

- 15 Solche Additive sind in der Regel handelsüblich und werden beispielsweise in Gächter/Müller, Plastics Additives Handbook, 4th Edition, Hansa Publishers, Munich, 1993 beschrieben.

- 20 In einer bevorzugten Ausführung enthalten die erfindungsgemäßen Propylenpolymerisat-Zusammensetzungen von 0,1 bis 1 Gew.-%, bevorzugt von 0,15 bis 0,25 Gew.-% eines Nukleierungsmittels, insbesondere Dibenzylidensorbitol oder eines Dibenzylidensorbitolderivats und besonders bevorzugt Dimethyldibenzylidensorbitol.

- 25 Die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Propylenpolymerisat-Zusammensetzungen werden durch die Glasübergangstemperatur der Propylenpolymerisate B wesentlich bestimmt. Eine Möglichkeit die Glasübergangstemperatur der in den Propylenpolymerisat-Zusammensetzungen enthaltenen Propylenpolymerisate B zu bestimmen ist die Untersuchung der Propylenpolymerisat-Zusammensetzungen mittels DMTA (Dynamisch-mechanisch-thermische Analyse), bei der unter Einfluß einer sinusförmig oszillierenden Kraft die Deformation einer Probe in Abhängigkeit der Temperatur gemessen wird. Dabei wird sowohl die Amplitude als auch die Phasenverschiebung der Deformation gegenüber der angelegten Kraft bestimmt. Bevorzugte Propylenpolymerisat-Zusammensetzungen weisen Glasübergangstemperaturen der Propylenpolymerisate B im Bereich von -20°C bis -40°C, bevorzugt von -25 °C bis -38 °C, besonders bevorzugt von -28°C bis -35°C und ganz besonders bevorzugt von -31°C bis -34°C auf.
- 30
- 35 Die Glasübergangstemperatur der Propylenpolymerisate B ist im wesentlichen durch deren Zusammensetzung und hierbei vor allem durch den Anteil an neben Propylen einpolymerisierten Comonomeren gegeben. Die Glasübergangstemperatur der Propylenpolymerisate B kann also durch die Art der bei der Polymerisation der Propylenpolymerisate B eingesetzten Monomere und durch deren Verhältnis gesteuert werden. Beispielsweise korreliert bei den erfindungsgemä-

ßen Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen bei Verwendung von Propylen-Ethylen-Copolymerisaten als Propylencopolymerisat B ein Ethylen-Gehalt von 16 Gew.-% mit einer Glasübergangstemperatur von -33 °C bis -35 °C.

- 5 Die Zusammensetzung der in den erfindungsgemäßen Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen enthaltenen Propylencopolymerisate B ist bevorzugt gleichmäßig. Damit unterscheiden sie sich von herkömmlichen heterophasigen Propylencopolymerisaten, die mit Ziegler-Natta-Katalysatoren polymerisiert werden, da es bei Verwendung von Ziegler-Natta-Katalysatoren schon bei niedrigen Comonomer-Konzentrationen und unabhängig vom Polymerisationsverfahren zu einem blockweisem Einbau des Comonomers in das Propylen-Copolymerisat kommt. Der Begriff "blockartig" eingebaut wird in dem Sinne verwendet, daß 2 oder mehrere Comonomereinheiten unmittelbar aufeinander folgen.

- 15 Bei bevorzugten, aus Propylen und Ethylen erhaltenen Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen kann durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie der Aufbau der Propylen-Ethylen-Copolymerisate B ermittelt werden. Die Auswertung ist Stand der Technik und kann vom Fachmann z. B. gemäß H. N. Cheng, Macromolecules 17 (1984), S. 1950 - 1955 oder L. Abiset al., Makromol. Chemie 187 (1986), S. 1877 - 1886 durchgeführt werden. Die Struktur kann dann durch die Anteile an "PE_x" und an "PEP" beschrieben werden, wobei PE_x die Propylen-Ethylen-Einheiten mit ≥ 2 aneinandergereihten Ethyleneinheiten und PEP die Propylen-Ethylen-Einheiten mit einer isolierten Ethylen-Einheit zwischen zwei Propylen-Einheiten bezeichnet. Bevorzugte aus Propylen und Ethylen erhaltenen Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen weisen ein Verhältnis PEP/PE_x im Bereich von 0,75 bis ≥ 1 , bevorzugt im Bereich von 0,85 bis $\geq 1,4$ und besonders bevorzugt im Bereich von 0,85 bis 1,2 und insbesondere im Bereich von 0,9 bis 1,1 auf.

- 25 Die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen werden weiterhin durch das Viskositätsverhältnis des Propylencopolymerisats B und des Propylenpolymerisats A, d.h. das Verhältnis der Molmasse der dispergierten Phase zur Molmasse der Matrix, bestimmt. Insbesondere wird hierdurch die Transparenz beeinflusst.

- 30 Zur Bestimmung des Viskositätsverhältnis können die Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen mittels TREF-Fraktionierung (Temperature Rising Elution Fractionation) aufgetrennt werden. Als Propylencopolymerisat B erhält man dann die vereinigten Fraktionen, welche bei Temperaturen bis einschließlich 70°C in Xylol eluiert werden. Das Propylenpolymerisat A erhält man aus den vereinigten Fraktionen, welche bei Temperaturen oberhalb 70°C in Xylol eluiert werden. Mit den so erhaltenen Komponenten wird die Scherviskosität der Polymerisate bestimmt. Die Bestimmung erfolgt üblicherweise in Anlehnung an ISO 6721-10 mit einem Rotationsviskosimeter mit Platte/Platte Geometrie, Durchm. 25 mm, Amplitude 0,05-0,5, Vorheizzeit 10 - 12 min bei einer Temperatur von 200 bis 230°C. Das Verhältnis der Scherviskosität von Pro-

pylencopolymerisat B zu Propylenpolymerisat A wird dann bei einer Scherrate von 100s^{-1} angegeben.

5 Bei bevorzugten Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen liegt das Verhältnis der Scherviskosität von Propylencopolymerisat B zu Propylenpolymerisat A bei einer Scherrate von 100s^{-1} im Bereich von 0,3 bis 2,5, bevorzugt von 0,5 bis 2 und besonders bevorzugt im Bereich von 0,7 bis 1,75.

10 Die erfindungsgemäßen Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen weisen bevorzugt eine enge Molmassenverteilung M_w/M_n auf. Die Molmassenverteilung M_w/M_n im Sinne der Erfindung bezeichnet das Verhältnis zwischen Gewichtsmittel der Molmasse M_w und Zahlenmittel der Molmasse M_n . Bevorzugt liegt die Molmassenverteilung M_w/M_n im Bereich von 1,5 bis 3,5, besonders bevorzugt im Bereich von 2 bis 2,5 und insbesondere im Bereich von 2 bis 2,3 auf.

15 Die Molmasse M_n der erfindungsgemäßen Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen liegt bevorzugt im Bereich von 20 000 g/mol bis 500 000 g/mol, besonders bevorzugt im Bereich von 50 000 g/mol bis 200 000 g/mol und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 80 000 g/mol bis 150 000 g/mol.

20 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Herstellung der in den erfindungsgemäßen Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen enthaltenen Propylenpolymerisate. Sie erfolgt vorzugsweise in einem mehrstufigen Polymerisationsverfahren mit mindestens zwei hintereinander geschalteten Polymerisationsstufen, die in der Regel in der Form einer Reaktorkaskade vorliegen. Es können die üblichen, für die Polymerisation von Propylenpolymerisaten verwendeten
25 Reaktoren eingesetzt werden.

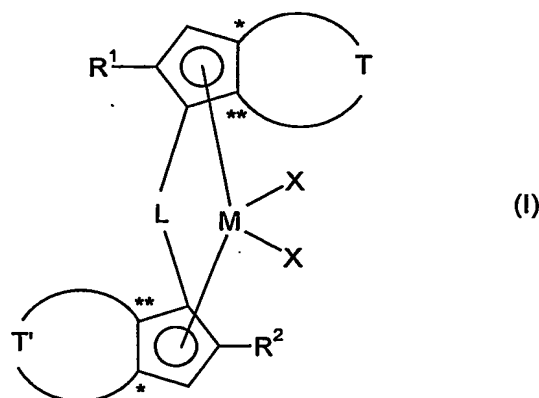
Die Polymerisation kann in bekannter Weise in Masse, in Suspension, in der Gasphase oder in einem überkritischen Medium durchgeführt werden. Sie kann diskontinuierlich oder bevorzugt kontinuierlich erfolgen. Es kommen Lösungsverfahren, Suspensionsverfahren, gerührte Gasphasenverfahren oder Gasphasenwirbelschichtverfahren in Betracht. Als Lösungsmittel oder Suspensionsmittel können inerte Kohlenwasserstoffe, beispielsweise iso-Butan, oder aber die Monomeren selbst verwendet werden. Es ist weiterhin möglich, daß eine oder mehrere Stufen des erfindungsgemäßen Verfahren in zwei oder mehreren Reaktoren durchgeführt werden. Die Größe der Reaktoren ist für das erfindungsgemäße Verfahren nicht von wesentlicher Bedeutung. Sie richtet
30 sich nach dem Ausstoß, der in der oder in den einzelnen Reaktionszonen erzielt werden soll.
35

Bevorzugt sind Verfahren, bei denen die Polymerisation in der zweiten Stufe, in der das oder die Propylencopolymerisate B gebildet werden, aus der Gasphase heraus stattfindet. Die zuvor stattfindende Polymerisation der Propylenpolymerisate A kann dabei sowohl in Masse, d.h. in flüssi-

gem Propylen als Suspensionsmittel, oder ebenfalls aus der Gasphase heraus, erfolgen. Falls alle Polymerisationen aus der Gasphase heraus stattfinden, wird bevorzugt in einer Kaskade aus hintereinander geschalteten gerührten Gasphasenreaktoren gearbeitet, in denen das pulverförmige Reaktionsbett durch einen vertikalen Rührer in Bewegung gehalten wird. Das Reaktionsbett besteht dabei im allgemeinen aus dem Polymerisat, das im jeweiligen Reaktor polymerisiert wird. Falls die zunächst stattfindende Polymerisation der Propylenpolymerisate A in Masse erfolgt, wird bevorzugt in einer Kaskade aus einem oder mehreren Schlaufenreaktoren und einem oder mehreren Gasphasenwirbelschichtreaktoren gearbeitet. Die Herstellung kann auch in einem Multizonenreaktor erfolgen.

Zur Herstellung der in den erfindungsgemäßen Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen enthaltenen Propylenpolymerisate werden bevorzugt Katalysatorsysteme auf Basis von Metallocenverbindungen von Übergangsmetallen der 3., 4., 5. oder 6. Gruppe des Periodensystems der Elemente eingesetzt.

Besonders bevorzugt sind Katalysatorsysteme auf Basis von Metallocenverbindungen der nachstehenden allgemeinen Formel (I),



M Zirkonium, Hafnium oder Titan und bevorzugt Zirkonium ist,

X gleich oder verschieden ist und unabhängig voneinander Wasserstoff oder Halogen ist oder eine Gruppe $-R$, $-OR$, $-OSO_2CF_3$, $-OCOR$, $-SR$, $-NR_2$ oder $-PR_2$ bedeutet, wobei R für lineares oder verzweigtes C_1 - C_{20} -Alkyl, C_3 - C_{20} -Cycloalkyl, das gegebenenfalls mit einem oder mehreren C_1 - C_{10} -Alkylresten substituiert sein kann, C_6 - C_{20} -Aryl, C_7 - C_{20} -Alkylaryl oder C_7 - C_{20} -Arylalkyl steht und gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome der Gruppen 13 - 17 des Periodensystems der Elemente oder eine oder mehrere unge-

sättigte Bindungen enthalten kann und bevorzugt C₁-C₁₀-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl oder n-Octyl oder C₃-C₂₀-Cycloalkyl wie Cyclopentyl oder Cyclohexyl ist, wobei die beiden Reste X auch miteinander verbunden sein können und bevorzugt einen C₄-C₄₀-Dienylliganden, insbesondere einen 1,3-Dienylliganden, oder eine Gruppierung –OR'O–, in der der Substituent R' eine zweibindige Gruppe ausgewählt aus der Gruppe umfassend C₁-C₄₀-Alkyliden, C₆-C₄₀-Aryliden, C₇-C₄₀-Alkylaryliden und C₇-C₄₀-Arylalkyliden bedeutet, bilden, wobei X bevorzugt für ein Halogenatom oder eine Gruppe –R oder –OR steht oder die beiden Reste X eine Gruppierung –OR'O– bilden und X besonders bevorzugt Chlor oder Methyl ist,

L eine zweibindige verbrückende Gruppe ausgewählt aus der Gruppe umfassend C₁-C₂₀-Alkyliden-, C₃-C₂₀-Cycloalkyliden-, C₆-C₂₀-Aryliden-, C₇-C₂₀-Alkylaryliden- und C₇-C₂₀-Arylalkylidenreste, die gegebenenfalls Heteroatome der Gruppen 13 - 17 des Periodensystems der Elemente enthalten können, oder eine Silylidengruppe mit bis zu 5 Siliciumatomen wie –SiMe₂– oder –SiPh₂– ist, wobei L bevorzugt ein Rest ausgewählt aus der Gruppe umfassend –SiMe₂–, –SiPh₂–, –SiPhMe–, –SiMe(SiMe₃)–, –CH₂–, –(CH₂)₂–, –(CH₂)₃– und –C(CH₃)₂– ist,

R¹ für lineares oder verzweigtes C₁-C₂₀-Alkyl, C₃-C₂₀-Cycloalkyl, das gegebenenfalls mit einem oder mehreren C₁-C₁₀-Alkylresten substituiert sein kann, C₆-C₂₀-Aryl, C₇-C₂₀-Alkylaryl oder C₇-C₂₀-Arylalkyl steht und gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome der Gruppen 13 - 17 des Periodensystems der Elemente oder eine oder mehrere ungesättigte Bindungen enthalten kann, wobei R¹ bevorzugt in der α-Position unverzweigt ist, wobei R¹ bevorzugt eine in der α-Position unverzweigte lineare oder verzweigte C₁-C₁₀-Alkylgruppe und insbesondere ein lineare C₁-C₄-Alkylgruppe wie Methyl, Ethyl, n-Propyl oder n-Butyl ist,

R² eine Gruppe der Formel –C(R³)₂R⁴ darstellt, in der

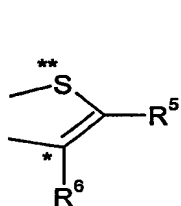
R³ gleich oder verschieden ist und unabhängig voneinander für lineares oder verzweigtes C₁-C₂₀-Alkyl, C₃-C₂₀-Cycloalkyl, das gegebenenfalls mit einem oder mehreren C₁-C₁₀-Alkylresten substituiert sein kann, C₆-C₂₀-Aryl, C₇-C₂₀-Alkylaryl oder C₇-C₂₀-Arylalkyl steht und gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome der Gruppen 13 - 17 des Periodensystems der Elemente oder eine oder mehrere ungesättigte Bindungen enthalten kann, steht oder sich zwei Reste R³ unter Bildung eines gesättigten oder ungesättigten C₃-C₂₀-Rings verbinden können, wobei R³ bevorzugt eine lineare oder verzweigte C₁-C₁₀-Alkylgruppe ist, und

R^4 Wasserstoff ist oder für lineares oder verzweigtes C_1 - C_{20} -Alkyl, C_3 - C_{20} -Cycloalkyl, das gegebenenfalls mit einem oder mehreren C_1 - C_{10} -Alkylresten substituiert sein kann, C_6 - C_{20} -Aryl, C_7 - C_{20} -Alkylaryl oder C_7 - C_{20} -Arylalkyl steht und gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome der Gruppen 13 - 17 des Periodensystems der Elemente oder eine oder mehrere ungesättigte Bindungen enthalten kann, wobei R^4 bevorzugt Wasserstoff ist,

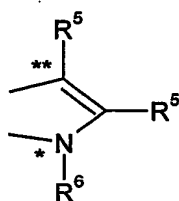
T und T' zweibindige Gruppen der allgemeinen Formeln (II), (III), (IV), (V) oder (VI) sind,

10

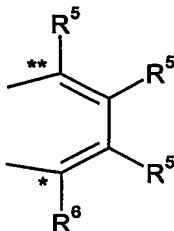
15



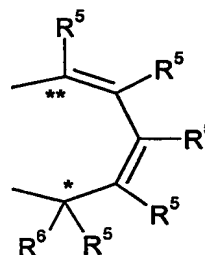
(II)



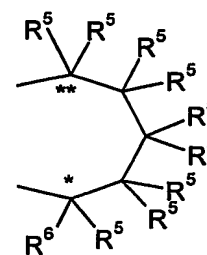
(III)



(IV)



(V)



(VI)

20 worin

die mit den Symbolen * und ** bezeichneten Atome jeweils mit den Atomen der Verbindung der Formel (I) verbunden sind, die mit dem selben Symbol gekennzeichnet sind, und

25 R^5

gleich oder verschieden ist und unabhängig voneinander Wasserstoff oder Halogen ist oder für lineares oder verzweigtes C_1 - C_{20} -Alkyl, C_3 - C_{20} -Cycloalkyl, das gegebenenfalls mit einem oder mehreren C_1 - C_{10} -Alkylresten substituiert sein kann, C_6 - C_{20} -Aryl, C_7 - C_{20} -Alkylaryl oder C_7 - C_{20} -Arylalkyl steht und gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome der Gruppen 13 - 17 des Periodensystems der Elemente oder eine oder mehrere ungesättigte Bindungen enthalten kann, wobei R^5 bevorzugt Wasserstoff oder eine lineare oder verzweigte C_1 - C_{10} -Alkylgruppe und insbesondere ein lineare C_1 - C_4 -Alkylgruppe wie Methyl, Ethyl, n-Propyl oder n-Butyl ist, und

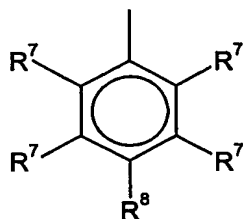
35 R^6

gleich oder verschieden ist und unabhängig voneinander Halogen ist oder für lineares oder verzweigtes C_1 - C_{20} -Alkyl, C_3 - C_{20} -Cycloalkyl, das gegebenenfalls mit einem oder mehreren C_1 - C_{10} -Alkylresten substituiert sein kann, C_6 - C_{20} -Aryl, C_7 - C_{20} -Alkylaryl oder C_7 - C_{20} -Arylalkyl steht und gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome der Gruppen 13 - 17 des Periodensystems der Elemente oder eine oder mehrere ungesättigte Bin-

40

dungen enthalten kann,

wobei R^6 bevorzugt eine Arylgruppe der allgemeinen Formel (VII) ist,



(VII)

worin

R^7 gleich oder verschieden ist und unabhängig voneinander Wasserstoff oder Halogen ist oder für lineares oder verzweigtes C_1 - C_{20} -Alkyl, C_3 - C_{20} -Cycloalkyl, das gegebenenfalls mit einem oder mehreren C_1 - C_{10} -Alkylresten substituiert sein kann, C_6 - C_{20} -Aryl, C_7 - C_{20} -Alkylaryl oder C_7 - C_{20} -Arylalkyl steht und gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome der Gruppen 13 - 17 des Periodensystems der Elemente oder eine oder mehrere ungesättigte Bindungen enthalten kann, oder sich zwei Reste R^7 unter Bildung eines gesättigten oder ungesättigten C_3 - C_{20} -Rings verbinden können, wobei R^7 bevorzugt ein Wasserstoffatom ist, und

R^8 Wasserstoff oder Halogen ist oder für lineares oder verzweigtes C_1 - C_{20} -Alkyl, C_3 - C_{20} -Cycloalkyl, das gegebenenfalls mit einem oder mehreren C_1 - C_{10} -Alkylresten substituiert sein kann, C_6 - C_{20} -Aryl, C_7 - C_{20} -Alkylaryl oder C_7 - C_{20} -Arylalkyl steht und gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome der Gruppen 13 - 17 des Periodensystems der Elemente oder eine oder mehrere ungesättigte Bindungen enthalten kann wobei R^8 bevorzugt eine verzweigte Alkylgruppe der Formel $-C(R^9)_3$ ist, in der

R^9 gleich oder verschieden ist und unabhängig voneinander eine lineare oder verzweigte C_1 - C_6 -Alkylgruppe ist oder sich zwei oder drei Reste R^9 unter Bildung eines oder mehrerer Ringsysteme verbinden.

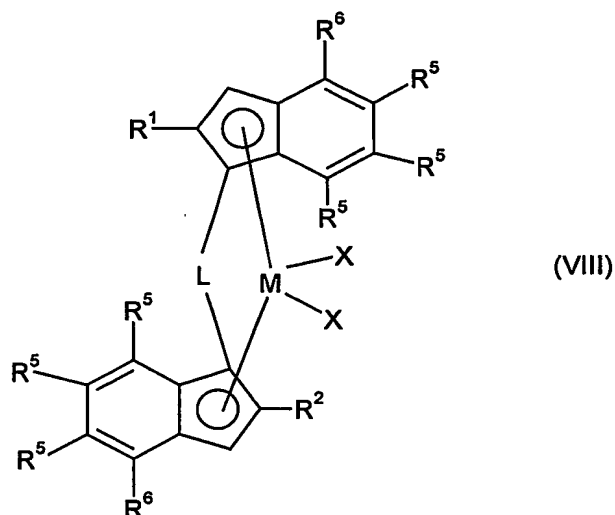
Bevorzugt ist wenigstens eine der Gruppen T und T' durch mit einem Rest R^6 der allgemeinen Formel (VII) substituiert, besonders bevorzugt sind beide Gruppen durch einen solchen Rest substituiert. Ganz besonders bevorzugt ist wenigstens eine der Gruppen T und T' eine Gruppe der Formel (IV), die mit einem Rest R^6 der allgemeinen Formel (VII) substituiert ist, und die andere ist entweder durch die Formel (II) oder (IV) beschrieben und ebenfalls mit einem Rest R^6 der allgemeinen Formel (VII) substituiert.

Ganz besonders bevorzugt sind Katalysatorsysteme auf Basis von Metallocenverbindungen der nachstehenden allgemeinen Formel (VIII),

5

10

15



Besonders geeignete Metallocenverbindungen sowie Verfahren zu deren Herstellung sind beispielsweise in der WO 01/48034 und der Europäischen Anmeldung Nr. 01204624.9 beschrieben.

20

Es ist auch möglich Mischungen verschiedener Metallocenverbindungen oder Mischungen verschiedener Katalysatorsysteme einzusetzen. Bevorzugt wird jedoch nur ein Katalysatorsystem mit einer Metallocenverbindungen verwendet, wobei dieses für die Polymerisation des Propylenpolymerisats A und des Propylenocopolymerisats B eingesetzt wird.

25

Beispiele für geeignete Metallocenverbindungen sind

Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(4'-tert.butyl-phenyl)-indenyl)(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4'-tert.butyl-phenyl)-indenyl)(2-isopropyl 4-(1-naphtyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,

30

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-phenyl)-1-indenyl)(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-1-indenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiyl(2-methyl-thiapentenyl)(2-isopropyl-4-(4'-tert.butyl-phenyl)indenyl)-zirkoniumdichlorid,

35

Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(4'-tert.butyl-phenyl)-indenyl)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4'-tert.butyl-phenyl)-indenyl)(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid,

40

- Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4'-tert.butyl-phenyl)-indenyl)(2-isopropyl-4-phenyl-indenyl)-zirkonumdichlorid,
Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(4'-tert.butyl-phenyl)-indenyl)(2-isopropyl-4-phenyl-indenyl)-zirkonumdichlorid oder
- 5 Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(4'-tert.butyl-phenyl)-indenyl)(2-methyl-4-(1-naphtyl)-indenyl)-zirkonumdichlorid
oder Mischungen derselben.

- Weiterhin enthalten die bevorzugten Katalysatorsysteme auf Basis von Metallocenverbindungen
- 10 in der Regel als Cokatalysatoren metalloceniumionenbildende Verbindungen. Geeignet sind starke, neutrale Lewissäuren, ionische Verbindungen mit lewissäuren Kationen oder ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kation. Beispiele sind hierfür Tris(pentafluorphenyl)boran, Tetraakis(pentafluorphenyl)borat oder Salze des N,N-Dimethylaniliniums. Ebenfalls geeignet als metalloceniumionenbildende Verbindungen und damit als Cokatalysatoren sind offenkettige oder
- 15 cyclische Alumoxanverbindungen. Diese werden üblicherweise durch Umsetzung von Trialkylaluminium mit Wasser hergestellt und liegen in der Regel als Gemische unterschiedlich langer, sowohl linearer als auch cyclischer Kettenmoleküle vor. Üblicherweise werden die bevorzugten Katalysatorsysteme auf Basis von Metallocenverbindungen geträgert eingesetzt. Geeignete Träger sind beispielsweise poröse organische oder anorganische inerte Feststoffe wie feinteilige
- 20 Polymerpulver oder anorganische Oxide, beispielsweise Kieselgel. Darüber hinaus können die Metallocen-Katalysatorsysteme metallorganische Verbindungen der Metalle der 1., 2. oder 13. Gruppe des Periodensystems enthalten wie n-Butyllithium oder Aluminiumalkyle.

- Bei der Herstellung der in den erfindungsgemäßen Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen
- 25 enthaltenen Propylenpolymerisate wird bevorzugt zunächst in einer ersten Stufe das Propylenpolymerisat A polymerisiert, indem, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches, 90 Gew.-% bis 100 Gew.-% Propylen, gegebenenfalls in Anwesenheit weiterer Olefine, üblicherweise bei Temperaturen im Bereich von 40 °C bis 120 °C und Drücken im Bereich von 0,5 bar 200 bar polymerisiert wird. Anschließend wird dem durch diese Reaktion erhältlichen Polymer in einer zwei-
- 30 ten Stufe ein Gemisch aus 2 bis 95 Gew.-% Propylen und 5 % bis 98 Gew.-% weiterer Olefine, üblicherweise bei Temperaturen im Bereich von 40 °C bis 120 °C und Drücken im Bereich von 0,5 bar bis 200 bar hinzupolymerisiert. Bevorzugt wird die Polymerisation des Propylenpolymerisats A bei einer Temperatur von 60 bis 80 °C, besonders bevorzugt von 65 bis 75 °C, und einem Druck von 5 bis 100 bar, besonders bevorzugt 10 bar bis 50 bar durchgeführt. Die Polymerisation des
- 35 Propylencopolymerisats B wird bevorzugt bei einer Temperatur von 60 bis 80 °C, besonders bevorzugt 65 bis 75 °C, und einem Druck von 5 bis 100 bar, besonders bevorzugt 10 bar bis 50 bar durchgeführt.

Bei der Polymerisation ist es möglich, übliche Zusatzstoffe, beispielsweise Molmassenregler wie Wasserstoff oder Inertgase wie Stickstoff oder Argon einzusetzen

Die Mengen der in den einzelnen Stufen zugegebenen Monomere sowie die Verfahrensbedingungen wie Druck, Temperatur oder die Zugabe von Molmassenreglern wie Wasserstoff wird so gewählt, daß die gebildeten Polymerisate die erwünschten Eigenschaften aufweisen. Die Erfindung schließt die technische Lehre ein, dass eine Propylencopolymerisat-Zusammensetzung, welche eine gute Schlagzähigkeit bei tiefen Temperaturen und gleichzeitig eine gute Transparenz und gute Werte für das Weißbruchverhalten besitzt, beispielsweise durch Einstellung eines definierten Comonomergehalts des Propylencopolymerisats B und des Viskositätsverhältnisses von Propylenpolymerisat A zu Propylencopolymerisat B erhältlich ist.

Die Zusammensetzung des Propylencopolymerisats B zeigt deutliche Auswirkungen auf die Transparenz der erfindungsgemäßen Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen. Eine Erniedrigung des Comonomergehalts des Propylencopolymerisats B führt zu einer verbesserten Transparenz, gleichzeitig nimmt jedoch die Tieftemperaturschlagzähigkeit ab. Eine Erhöhung des Comonomergehalts des Propylencopolymerisats B bewirkt eine Verbesserung der Tieftemperaturschlagzähigkeit unter Beeinträchtigung der Transparenz. Gleichzeitig kann auch durch eine Erhöhung des Anteils des Propylencopolymerisats B die Schlagzähigkeit verbessert werden. Dementsprechend zeichnen sich die erfindungsgemäßen Produkte durch eine vorteilhafte Kombination dieser Eigenschaften aus, d.h. es werden die transparente Produkte mit einer gleichzeitig guten Tieftemperaturschlagzähigkeit erhalten. Bei der bevorzugten Verwendung von Ethylen als Comonomer ist es besonders bevorzugt, einem Ethylengehalt der Propylencopolymerisate B von 10 bis 20 Gew.-%, insbesondere von 12 bis 18 Gew.-% und besonders bevorzugt von ca. 16 Gew.-% einzustellen. Bei den erfindungsgemäßen Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen ist die Transparenz nahezu unabhängig vom Anteil des enthaltenen Propylencopolymerisats B.

Die Einstellung des Viskositätsverhältnisses von Propylenpolymerisat A zu Propylencopolymerisat B beeinflusst die Dispergierung des Propylencopolymerisats B in der Polymermatrix und hat somit Auswirkungen auf die Transparenz der Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen und auf die mechanischen Eigenschaften.

Die erfindungsgemäßen Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen zeichnen sich durch eine sehr gute Schlagzähigkeit bei tiefen Temperaturen, die darüber hinaus mit einer guten Transparenz und sehr guten Werten für Weißbruch kombiniert ist, sowie eine hohe Steifigkeit und gute Wärmeformbeständigkeit aus. Da die Temperatur für den spröde/zäh-Übergang unterhalb -15°C liegt, können die erfindungsgemäßen Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen auch in einem Temperaturbereich eingesetzt werden, der hohe Anforderungen an die Materialeigenschaften der mehrphasigen Copolymerisate bei Temperaturen unter dem Gefrierpunkt stellt. Damit eröffnen

sich weitreichende neue Möglichkeiten der Verwendung der erfindungsgemäßen Propylen-copolymerisat-Zusammensetzungen für transparente Anwendung im Tieftemperaturbereich.

Die erfindungsgemäßen mehrphasigen Copolymerisate sind zur Herstellung von Fasern, Folien oder Formkörpern, insbesondere zur Herstellung von Spritzgußteilen, Folien, Platten oder Großhohlkörpern z. B. mittels Spritzgieß- oder Extrusionsverfahren geeignet. Mögliche Anwendungen sind die Bereiche Verpackungen, Haushaltsartikel, Behältnisse und Transportbehälter, Büroartikel, Elektrogeräte, Spielzeug, Laborbedarf, Kraftfahrzeugbereich und Gartenbedarf, jeweils insbesondere für Anwendungen bei tiefen Temperaturen.

Die Erfindung wird durch folgende bevorzugte, die Erfindung nicht einschränkende, Ausführungsbeispiele näher erläutert:

Beispiele

Die Beispiele und Vergleichsbeispiele wurden analog den Beispielen 98 bis 102 der WO 01/48034 durchführt, wobei die Vergleichsbeispiele A, B und C den Beispielen 98, 99 und 100 der WO 01/48034 entsprechen.

Herstellung des Metallocen-Katalysators

3 kg Sylopol 948 wurden in einem Prozessfilter vorgelegt, dessen Filterplatte nach unten zeigte, und mit 15 l Toluol suspendiert. 7 l einer 30 Gew.-%igen MAO-Lösung (Fa. Albemarle) werden unter Rühren so zudosiert, dass die Innentemperatur 35°C nicht überschritten. Nach 1 h weiterem Rühren bei niedriger Rührerdrehzahl wurde die Suspension zunächst drucklos und dann mit 3 bar Stickstoffdruck abfiltriert. Parallel zur Behandlung des Trägermaterials wurden 2,0 l 30 Gew.-%ige MAO-Lösung in einen Reaktionsbehälter gefüllt, 92,3 g rac-Dimethylsilyl(2-methyl-4-(para-tert. butyl-phenyl)indenyl)(2-isopropyl-4-(para-tert. butyl-phenyl)indenyl)zirconiumdichlorid zugegeben, die Lösung 1 h gerührt und weitere 30 min absitzen gelassen. Anschließend wurde die Lösung zu dem vorbehandelten Trägermaterial bei geschlossenem Ablauf zugeleitet. Nach vollendeter Zugabe wurde der Ablauf geöffnet und das Filtrat ablaufen gelassen. Anschließend wurde der Ablauf geschlossen, der Filterkuchen 15 min gerührt und 1 h ruhen gelassen. Danach wurde mit 3 bar Stickstoffdruck bei geöffnetem Ablauf abgepresst. Zum verbliebenen Feststoff wurden 15 l Isododekan zugegeben, die Mischung 15 min aufgerührt und abfiltriert. Der Waschschrift wurde wiederholt und abschließend wurde mit 3 bar Stickstoffdruck trockengepresst. Für die Verwendung in der Polymerisation wurde die Gesamtmenge des Katalysators erneut in 15 l Isododekan aufsuspendiert.

Polymerisation

Das Verfahren wurde in zwei hintereinander geschalteten Rührautoklaven, ausgestattet mit einem freitragenden Wendelrührer, mit einem Nutzvolumen von je 200 l durchgeführt. Beide Reaktoren enthielten ein bewegtes Festbett aus feinteiligem Propylenpolymerisat.

- 5 In den ersten Polymerisationsreaktor wurde das Propylen gasförmig eingeleitet und bei einer mittleren Verweilzeit gemäß Tabelle 1 mit Hilfe des Metallocen-Katalysators bei einem Druck und Temperaturen gemäß Tabelle 1 polymerisiert. Dabei wurde die Dosierung des Metallocen-Katalysators so bemessen, daß der Übertrag aus dem 1. in den 2. Polymerisationsreaktor im Mittel den in Tabelle 1 wiedergegebenen Polymermengen entspricht. Die Dosierung des Metallocen-Katalysators erfolgte mit dem zur Druckregelung zugesetzten Frischpropylen. Ebenfalls in
10 den Reaktor zudosiert wurde Triethylaluminium, in Form einer 1 molaren Heptanlösung.

- Das im ersten Gasphasenreaktor enthaltene Propylenpolymerisat wurde zusammen mit noch aktiven Katalysatorbestandteilen in den zweiten Gasphasenreaktor überführt. Dort wurde bei einem Gesamtdruck, einer Temperatur und einer mittleren Verweilzeit gemäß Tabelle 1 das Propylen-EthylenCopolymerisat B hinzupolymerisiert. Die Ethylenkonzentration im Reaktionsgas wurde gaschromatographisch kontrolliert. Das Gewichtsverhältnis zwischen dem im 1. Reaktor gebildeten Propylenpolymerisat A [A(I)] und dem in 2. Reaktor gebildeten Propylencopolymerisat B [B(II)] ist in Tabelle 1 aufgeführt. Ebenfalls in den 2. Reaktor zudosiert wurde Isopropanol (in
20 Form einer 0,5 molaren Heptanlösung). Das Gewichtsverhältnis zwischen dem im ersten Reaktor und dem im zweiten Reaktor gebildeten Polymerisat wurde mit Hilfe von Isopropanol, welches in Form einer 0,5 molaren Heptanlösung in den zweiten Reaktor dosiert wurde, kontrolliert und ist in Tabelle 1 angegeben. Zur Regelung der Molmasse wurde im zweiten Reaktor teilweise Wasserstoff hinzudosiert. Der Anteil des im zweiten Reaktor gebildeten Propylen-Ethylen-Copolymerisats
25 B ergibt sich aus der Differenz von Übertrags- und Austragsmenge nach der Beziehung (Ausstoß 2. Reaktor – Ausstoß 1. Reaktor)/Ausstoß 2. Reaktor.

30

35

40

Tabelle 1: Polymerisationsbedingungen

	Beispiel 1	Beispiel 2	Vergleichs- beispiel A	Vergleichs- beispiel B	Vergleichs- beispiel C
5					
10					
15					
20					
25					

30 *) NI/h: Normliter pro Stunde

Das bei der Polymerisation erhaltene Polymerpulver wurde bei der Granulierung mit einer Standard-Additivmischung ausgerüstet. Die Granulierung erfolgte mit einem Doppelschneckenextruder ZSK 30 der Firma Werner & Pfleiderer bei 250°C Massetemperatur. Die erhaltene Propylencopolymerisat-Zusammensetzung enthielt 0,05 Gew.-% Irganox 1010 (Fa. Ciba Specialty Chemicals), 0,05 Gew.-% Irgafos 168, (Fa. Ciba Specialty Chemicals), 0,1 Gew.-% Calciumstearat und 0,22 Gew.-% Millad 3988 (Bis-3,4-dimethylbenzylidensorbitol, Fa. Milliken Chemical).

Die Eigenschaften der Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen sind in den Tabellen 2 und 3 zusammenstellt. Die Daten wurden anhand der additivierten und granulierten Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen bzw. den daraus hergestellten Probekörpern bestimmt.

5 Tabelle 2: Analytische Untersuchungen der Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen

		Beispiel 1	Beispiel 2	Vergleichs- beispiel A	Vergleichs- beispiel B	Vergleichs- beispiel C
10	C ₂ -Gehalt (¹³ C-NMR) [Gew.-%]	5,7	6,2	2,7	5,1	10,2
	C ₂ -Gehalt Propylen-Ethylen-Copolymerisat B (¹³ C-NMR) [Gew.-%]	16,1	15,7	11,6	22,1	42,3
	Grenzviskosität (ISO 1628) [cm ³ /g]					
	Propylenpolymerisat A	160	148	175	164	185
15	Propylen-Ethylen-Copolymerisat B	117	150	152	157	191
	PEP (¹³ C-NMR) [Gew.-%]	3,97	3,94	1,5	1,7	1,7
	PE _x (¹³ C-NMR) [Gew.-%]	4,31	4,00	1,0	2,4	4,4
	PEP/PE _x	0,92	0,99	1,5	0,71	0,39
	Glasübergangstemperaturen [°C]					
20	(DMTA, ISO 6721-7)	-2*/ -35**	-2*/ -33**	-6***	2*/ -42**	2*/ -56**
	Molmasse M _n [g/mol]	82 000	81 000	101 000	95 000	106 000
	Molmassenverteilung [M _w /M _n]	2,1	2,2	2,1	2,1	2,0
	Scherviskosität η ₁₀₀ Propylen-Ethylen-Copolymerisat B ****	162	311	293	382	1167
25	Scherviskosität η ₁₀₀ Propylenpolymerisat A ****	353	182	313	377	404
	Verhältnis der Scherviskositäten Propylen-Ethylen-Copolymerisat B/ Propylenpolym. A (ω=100s ⁻¹) ****	0,5	1,7	0,9	1,0	2,9
30						

*) Glasübergangstemperatur des Propylenpolymerisats A

**) Glasübergangstemperatur des Propylen-Ethylen-Copolymerisats B

***) Es wurde nur ein Wert gemessen. Dieser Wert entspricht einer Mischtemperatur und deutet darauf hin, daß im vorliegenden Vergleichsbeispiel das Propylenpolymerisat A und das Propylen-Ethylen-Copolymerisat B mischbar sind.

****) Scherviskositäten bei einer Scherrate von 100 s⁻¹ und einer Meßtemperatur von jeweils 230°C; außer in Beispiel 1, bei dem die Meßtemperatur 220°C betrug.

Tabelle 3: Anwendungstechnische Prüfung der Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen

		Beispiel 1	Beispiel 2	Vergleichs- beispiel A	Vergleichs- beispiel B	Vergleichs- beispiel C
5	MFR (230°C/2,16 kg) [g/10 min]/ ISO 1133	16,2	16,5	12,3	8,7	6,9
	DSC Schmelzpunkt [°C]/ ISO 3146	156,0	155,9	156	157,0	157,0
	Erweichungstemperatur Vicat A [°C]/ISO 306 VST/A50	128	127	141	139	140
	10	Wärmeformbeständigkeit HDT B [°C]/ISO 75-2 Verf. B	66	64	81	76
Zug-E-Modul [MPa]/ISO 527		602	609	1156	1006	1093
spröd/zäh-Übergangstemperatur [°C]		-28	-23	9	-15	<-30
15	Charpy-Schlagzähigkeit (+23°C) [kJ/m²]/ISO 179-2/1eU	NB	NB	NB	NB	NB
	Charpy-Schlagzähigkeit (0°C) [kJ/m²]/ISO 179-2/1eU	194	NB	163	NB	NB
	Charpy-Schlagzähigkeit (-20°C) [kJ/m²]/ISO 179-2/1eU	265	NB	28	180	130
20	Charpy-Kerbschlagzähigkeit (+23°C) [kJ/m²]/ISO 179-2/1eA	41,3	49,4	7,6	43,7	48,8
	Charpy-Kerbschlagzähigkeit (0°C) [kJ/m²]/ISO 179-2/1eA	28,9	12,6	2,0	6,9	19,4
	Charpy-Kerbschlagzähigkeit (-20°C) [kJ/m²]/ISO 179-2/1eA	2,6	2,1	1,4	1,5	3,3
25	Haze (1 mm*) [%]/ ASTM D 1003	15	25	12	35	68
	Haze (50 µm**) [%]/ ASTM D 1003	15	17	10	20	17
30	Weißbruch (23°C) [mm]/ Kalottenmethode	0	0	0	9,4	12,0

NB: ohne Bruch

*) Spritzgegossenen Plättchen mit einer Dicke von 1 mm.

**) Folien mit einer Dicke von 50 µm; (es werden keine klaren Abhängigkeiten des Haze-Werts beobachtet)

Die erfindungsgemäßen Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen zeichnen sich gegenüber Vergleichsbeispiel A durch eine verbesserte Zähigkeit, insbesondere bei tiefen Temperaturen, aus. Verglichen mit den Vergleichsbeispielen B und C wird eine deutlich bessere Transparenz erreicht, ohne daß sich die Zähigkeit wesentlich verschlechtert.

Analytik

Die Herstellung der für die anwendungstechnischen Prüfungen erforderlichen Prüfkörper und deren Prüfung erfolgte entsprechend den in der Tabelle 3 angegebenen Normvorschriften.

5

Zur Ermittlung analytischer Daten an Produktfraktionen wurden die hergestellten Polymerisate bzw. Polymere mittels TREF-Fraktionierungen gemäß L. Wild, "Temperature Rising Elution Fractionation", Advanced Polym. Sci. 98, 1-47, 1990 in Xylol aufgetrennt. Fraktionen wurden bei 40, 70, 80, 90, 95, 100, 110 und 125°C eluiert und dem Propylenpolymerisat A, hergestellt in Reaktor I, beziehungsweise dem Propylencopolymerisat B, hergestellt in Reaktor II, zugeordnet. Als Propylen-Ethylen-Copolymerisat B wurden die vereinigten Fraktionen einer TREF-Fraktionierung verwendet, welche bei Temperaturen bis einschließlich 70°C eluiert werden. Als Propylenpolymerisat A wurden die vereinigten Fraktionen einer TREF-Fraktionierung verwendet, welche oberhalb 70°C eluiert wurden.

15

Die Bestimmung des spröde/zäh-Übergangs erfolgte mittels des Durchstoßversuchs gemäß ISO 6603-2/40/20/C/4,4. Als Geschwindigkeit mit der der Durchstoß-Kolben bewegt wird, wurde eine Geschwindigkeit von 4,4 m/s gewählt, der Durchmesser des Auflagerings betrug 40 mm, der Durchmesser des Stoßrings 20 mm. Der Probenkörper wurde eingespannt. Die Probenkörpergeometrie betrug 6 cm x 6 cm bei einer Dicke von 2 mm. Zur Bestimmung der Gleitkurve wurden im Temperaturintervall von 26 °C bis -35 °C in Schritten von je 2 °C jeweils eine Messung mit dem auf die jeweilige Temperatur vortemperierten Prüfkörper durchgeführt.

20

Bei den vorliegenden Beispielen wurde zur Bestimmung des spröde/zäh-Übergangs die Gesamtverformung in mm herangezogen, wobei die Gesamtverformung den Weg darstellt, den der Stoßkörper zurückgelegt hat, wenn die Kraft nach Überschreiten der Maximalkraft auf 3% dieser Maximalkraft abgefallen ist. Im Sinne dieser Erfindung ist der spröde/zäh-Übergang so definiert, dass die Temperatur als Übergangstemperatur angesehen wird, bei der er die Gesamtverformung um mindestens 25 % unter der Gesamtverformung des Mittelwerts der vorhergehenden 5 Meßpunkte liegt.

25

30

Die Bestimmung der Haze-Werte erfolgte gemäß der Norm ASTM D 1003. Die Werte wurden an Proben, die 2200 ppm Millad 3988 enthielten, bestimmt. Die Probenkörper waren spritzgegosse- ne Plättchen der Kantenlänge 6 x 6 cm und der Dicke 1 mm. Der Probenkörper wurde bei einer Masse-temperatur von 250°C und einer Werkzeugflächentemperatur von 30°C spritzgegos- sen. Zur Bestimmung der Haze-Werte von Folien wurden Folie mit einer Dicke von 50 µm durch Pressen hergestellt. Nach einer Lagerungsdauer von 7 Tagen bei Raumtemperatur zur Nachkristallisation wurden die Probenkörper in die Klemmvorrichtung vor der Eintrittsöffnung eines Hazegard System XL 211 von Pacific Scientific eingespannt und anschließend die Messung durchgeführt.

35

40

Die Prüfung erfolgte bei Temperaturen von 23°C, wobei jeder Probenkörper einmal mittig untersucht wurde. Zur Mittelwertbildung wurden jeweils 5 Probekörper geprüft.

Die Beurteilung des Weißbruchverhaltens erfolgte nach der Kalottenmethode. Bei der Kalottenmethode wurde der Weißbruch mit Hilfe einer Fallbolzenapparatur nach DIN 53443 Teil 1 ermittelt, wobei ein Fallbolzen mit einer Masse von 250 g, einem Stoßkörper von 5 mm Durchmesser und einem Kalottenradius von 25 mm verwendet wurde. Die Fallhöhe betrug 50 cm. Als Probekörper wurde eine spritzgegossene Rundscheibe mit einem Durchmesser von 60 mm und einer Dicke von 2 mm verwendet. Der Probekörper wurde bei einer Massetemperatur von 250°C und einer Werkzeugoberflächentemperatur von 30°C spritzgegossen. Die Prüfung erfolgte bei Temperaturen von 23°C, wobei der Probekörper nur jeweils einem Stoßversuch unterworfen wurde. Dabei wurde zunächst der Probekörper auf einen Auflagering gelegt, ohne dass dieser eingespannt wurde, und anschließend wurde der Fallbolzen ausgelöst. Zur Mittelwertbildung wurden jeweils 5 Probenkörper geprüft. Der Durchmesser der sichtbaren Weißbruchmarkierung ist in mm angegeben und wurde dadurch ermittelt, dass man diesen auf der dem Stoß abgewandten Seite der Rundscheibe in Fließrichtung und senkrecht dazu maß und aus beiden Werten den Mittelwert bestimmte.

Der C₂-Gehalt und der Aufbau der Propylen-Ethylen-Copolymerisate wurde mittels ¹³C-NMR-Spektroskopie bestimmt.

Der E-Modul wurde nach ISO 527-2:1993 gemessen. Der Probenkörper, vom Typ 1, mit einer Gesamtlänge von 150 mm und einer Parallelstrecke von 80 mm wurde bei einer Massetemperatur von 250 °C und einer Werkzeugoberflächentemperatur von 30 °C spritzgegossen. Zur Nachkristallisation wurde der Prüfkörper 7 Tage unter Normklimaverhältnissen 23°C/50 % Luftfeuchte gelagert. Zur Prüfung wurde die Prüfanlage der Firma Zwick-Roell der Type Z022 eingesetzt. Das Wegmeßsystem bei der Bestimmung des E-Modul arbeitete mit einer Auflösung von 1 µm. Die Prüfgeschwindigkeit bei der Bestimmung des E-Modul betrug 1 mm/min, ansonsten 50 mm/min. Die Dehngrenze der Bestimmung des E-Modul lag im Bereich von 0,05 % - 0,25 %.

Die Bestimmung des Schmelzpunktes erfolgte mittels DSC (Differential Scanning Calorimetry). Die Messung nach ISO-Norm 3146 mit einem ersten Aufheizen mit einer Aufheizrate von 20°C pro Minute bis 200°C, einer dynamische Kristallisation mit einer Kühlrate von 20°C pro Minute bis 25°C und einem zweiten Aufheizen mit einer Aufheizrate von 20°C pro Minute wiederum bis 200°C ermittelt. Der Schmelzpunkt ist dann die Temperatur, bei der die beim zweiten Aufheizen gemessene Kurve der Enthalpie gegen die Temperatur das Maximum aufweist.

Die Bestimmung der Molmasse M_n sowie der Molmassenverteilung M_w/M_n erfolgte durch Gelpermeationschromatographie. (GPC) bei 145°C in 1,2,4-Trichlorbenzol durchgeführt, wobei eine

GPC-Apparatur 150C der Fa. Waters verwendet wurde. Die Auswertung der Daten erfolgte mit der Software Win-GPC der Fa. HS-Entwicklungsgesellschaft für wissenschaftliche Hard- und Software mbH, Ober-Hilbersheim. Die Kalibrierung der Säulen erfolgte mittels Polypropylenstandards mit Molmassen von 100 bis 10^7 g/mol.

5

Die Bestimmung der Grenzviskosität, die den Grenzwert der Viskositätszahl bei Extrapolation der Polymerkonzentration auf Null angibt, erfolgte in Decalin bei 135°C gemäß ISO 1628.

10

Die Bestimmung der Scherviskositäten erfolgte in Anlehnung an ISO 6721-10 (Gerät RDS mit Platte/Platte Geometrie, Durchm. 25 mm, Amplitude 0,05 - 0,5, Vorheizzeit 10-12 min, $T = 200 - 230^\circ\text{C}$). Das Verhältnis der Scherviskosität von Propylencopolymerisat B zu Propylenpolymerisat A wurde bei einer Scherrate von 100s^{-1} bestimmt. Die Meßtemperatur betrug 220 - 230 °C.

15

Zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur mittels DMTA nach ISO 6721-7 wurde aus einem Schmelzpressling, 210 °C, 7 min bei 30 bar, Abkühlrate nach Abschluss des Pressvorgangs 15 K/min, ein Prüfkörper mit den Maßen 10 mm x 60 mm und einer Dicke von 1 mm ausgestanzt. Dieser Probenkörper wurde in das Gerät eingespannt und die Messung begann bei einer Temperatur von -100 °C. Die Aufheizrate betrug 2,5 K/min, die Messfrequenz 1 Hz.

20

25

30

35

40

Patentansprüche

1. Propylencopolymerisat-Zusammensetzung, enthaltend

5 A) ein Propylenpolymerisat mit von 0 bis 10 Gew.-% von Propylen verschiedenen Olefinen und

B) mindestens ein Propylencopolymerisat mit 5 bis 40 Gew.-% von Propylen verschiedenen Olefinen,

10

wobei das Propylenpolymerisat A und das Propylencopolymerisat B phasensepariert vorliegen und

15

die Propylencopolymerisat-Zusammensetzung einen Haze-Wert von $\leq 30\%$ aufweist, bezogen auf eine Schichtdicke der Propylencopolymerisat-Zusammensetzung von 1 mm, und die spröd/zäh-Übergangstemperatur der Propylencopolymerisat-Zusammensetzung bei Temperaturen $\leq -15^\circ\text{C}$ liegt.

20

2. Propylencopolymerisat-Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Propylenpolymerisat A ein Propylenhomopolymerisat ist.

3. Propylencopolymerisat-Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, wobei das von Propylen verschiedene Olefin ausschließlich Ethylen ist.

25

4. Propylencopolymerisat-Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei der Wert für den Weißbruch, bestimmt mit der Kalottenmethode bei 23°C , von 0 bis 8 mm beträgt.

30

5. Propylencopolymerisat-Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei das Gewichtsverhältnis von Propylenpolymerisat A zu Propylencopolymerisat B im Bereich von 90 : 10 bis 60 : 40 liegt.

6. Propylencopolymerisat-Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 5, wobei das Copolymerisat B in der Matrix A dispers verteilt ist.

35

7. Propylencopolymerisat-Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 6, enthaltend von 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Propylencopolymerisat-Zusammensetzung, eines Nukleierungsmittels.

40

8. Propylencopolymerisat-Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 7, wobei die Glasübergangstemperatur des Propylencopolymerisats B, bestimmt mittels DMTA (Dynamisch-mechanisch-thermische Analyse), im Bereich von -20°C bis -40°C liegt.
- 5 9. Propylencopolymerisat-Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 8, wobei das Verhältnis der Scherviskositäten von Propylencopolymerisat B und Propylenpolymerisat A bei einer Scherrate von 100 s^{-1} im Bereich von 0,3 bis 2,5 liegt.
- 10 10. Propylencopolymerisat-Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 9, wobei die Massenverteilung M_w/M_n im Bereich von 1,5 bis 3,5 liegt.
- 15 11. Verfahren zur Herstellung von Propylencopolymerisat-Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man eine zweistufige Polymerisation durchführt und ein Katalysatorsystem auf Basis von Metallocenverbindungen einsetzt.
- 20 12. Verwendung der Propylencopolymerisat-Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 10 zur Herstellung von Fasern, Folien oder Formkörpern.
- 25 13. Fasern, Folien oder Formkörper, enthaltend eine Propylencopolymerisat-Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 10, vorzugsweise als wesentliche Komponente.
- 30
- 35
- 40

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft Propylencopolymerisat-Zusammensetzung, enthaltend

- 5 A) ein Propylenpolymerisat mit von 0 bis 10 Gew.-% von Propylen verschiedenen Olefinen
und
- B) mindestens ein Propylencopolymerisat mit 5 bis 40 Gew.-% von Propylen verschiedenen
Olefinen,

10

wobei das Propylenpolymerisat A und das Propylencopolymerisat B phasensepariert vorliegen
und

15

die Propylencopolymerisat-Zusammensetzung einen Haze-Wert von $\leq 30\%$ aufweist, bezogen
auf eine Schichtdicke der Propylencopolymerisat-Zusammensetzung von 1 mm, und die
spröd/zäh-Übergangstemperatur der Propylencopolymerisat-Zusammensetzung bei Temperatu-
ren $\leq -15\text{ °C}$ liegt.

20

25

30

35

40

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.